

УДК 544.236.2

ВЛИЯНИЕ SiO_2 НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ

Р. Р. Галиев¹, С. В. Першина², С. Г. Власова³

^{1,3} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^{1,2} Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

¹ leosultanov@yandex.ru

Аннотация. В работе исследованы термические свойства стекол $70\text{WO}_3-x\text{SiO}_2-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ при $x = 0, 10, 15$ мол. % методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Аморфное состояние полученных образцов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Установлено, что введение оксида кремния увеличивает склонность вольфрамфосфатных стекол к кристаллизации.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, полностью твердофазные источники тока, вольфрамфосфатные стекла, ДСК

Благодарности. Исследования частично выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

INFLUENCE OF SiO_2 ON THERMAL PROPERTIES OF TUNGSTEN-PHOSPHATE GLASSES

R. R. Galiev¹, S. V. Pershina², S. G. Vlasova³

^{1,3} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

^{1,2} Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS,
Ekaterinburg, Russia

¹ leosultanov@yandex.ru

Abstract. In this work, the thermal properties of $70\text{WO}_3-x\text{SiO}_2-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses at $x = 0, 10, 15$ mol. % were studied by the DSC. The amorphous state of

the obtained samples was monitored using XRD. It was found that the SiO_2 addition increases the tendency of tungsten-phosphate glasses to crystallize.

Keywords: renewable energy, all-solid-state battery, tungsten-phosphate glasses

Acknowledgments. This research partially was performed using the equipment of the Shared Access Centre “Composition of compounds” of the Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS.

В настоящее время стекла на основе WO_3 вызывают значительный научный и общественный интерес в качестве электродных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, а также как перспективные материалы для электрических коммутационных устройств, элементов электронных схем и газовых датчиков, электрохромных материалов для «умных окон» [1–3]. Вольфрамфосфатные стекла, содержащие до 75 мол. % WO_3 , обладают повышенной термической стабильностью и имеют высокую электронную проводимость при 25 °C ($\sim 10^{-7}$ См/см). Введение оксида кремния увеличивает электропроводность вольфрамфосфатных стекол [4]. Однако в источниках отсутствуют сведения о термическом поведении стекол системы $\text{WO}_3\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$. Для снятия микронапряжений, возникающих после закалки расплава, рекомендуется отжигать стекла на 10–30 °C ниже температуры стеклования (T_g). Именно поэтому важно определить характеристические температуры исследуемых стекол. Цель настоящей работы — исследовать термические свойства перспективных вольфрамфосфатных стекол, допированных оксидом кремния.

Стекла состава $70\text{WO}_3\text{--}30\text{P}_2\text{O}_5$, $70\text{WO}_3\text{--}10\text{SiO}_2\text{--}20\text{P}_2\text{O}_5$ и $70\text{WO}_3\text{--}15\text{SiO}_2\text{--}15\text{P}_2\text{O}_5$ были получены методом закаливания расплава в атмосфере воздуха. Исходными компонентами служили WO_3 (х. ч.), SiO_2 (х. ч.) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч. д. а.). Их тщательно смешивали в соответствующих пропорциях, ступенчато нагревали до 500 °C с выдержкой 1 ч для удаления летучих компонентов, после чего плавил при температуре 1250 °C в течение 3,5 ч в платиновом тигле в муфельной печи. Расплав отливали на стальную пластину и придавливали другой такой же пластиной. Скорость охлаждения составляла 10⁵ °C/с. Все полученные материалы были черного цвета и имели стеклянный блеск.

Аморфное состояние полученных стекол контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактоме-

тре Rigaku D-MAX-2200V, Cu K_α -излучение в интервале углов рассеяния 2θ от 15 до 70°. На их порошковых рентгенограммах отсутствовали пики кристаллических включений.

Термическое поведение стекол исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в платиновых тиглях на термоанализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch) при температурах от 35 до 900 °C. Скорость продувки ячейки воздухом составляла 20 мл/мин.

На рис. 1 показаны данные ДСК, согласно которым стекла при $x = 10$ и 15 мол. % SiO_2 ступенчато кристаллизуются выше T_g в отличие от стекла состава $70\text{WO}_3\text{--}30\text{P}_2\text{O}_5$, которое не кристаллизуется во всем исследуемом температурном диапазоне.

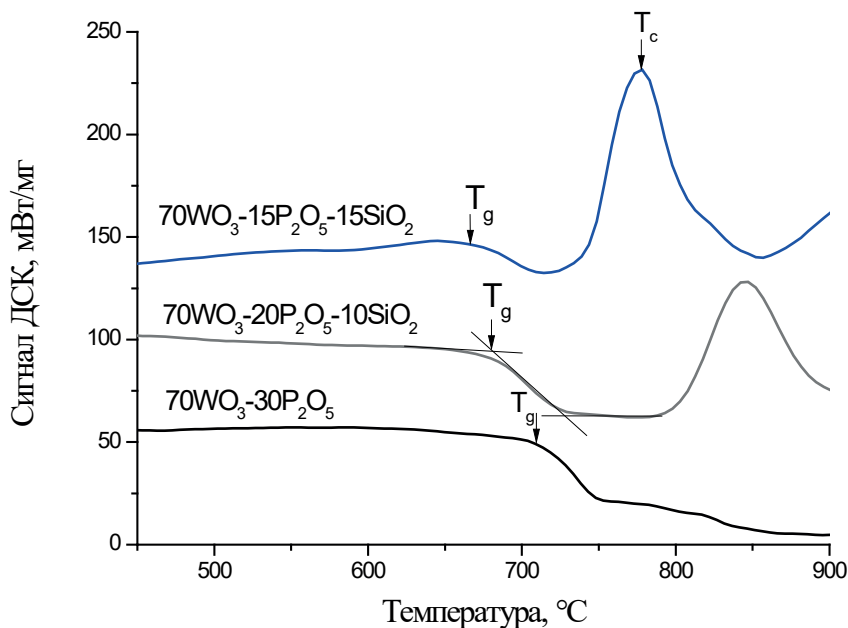


Рис. 1. Кривые ДСК вольфрамо-силикофосфатных стекол

Было установлено, что с ростом содержания SiO_2 температуры стеклования и кристаллизации (T_c) образцов уменьшаются. Как видно из таблицы, термическая стабильность стекол, определяемая по разности температур ($T_c - T_g$), уменьшается с ростом содержания стеклообразующего оксида SiO_2 .

Таблица

Характеристические температуры и термическая стабильность ($T_c - T_g$) стекол на основе системы $WO_3 - P_2O_5$

Состав	T_g , °C	T_c , °C	$T_c - T_g$, °C
$70WO_3 - 30P_2O_5$	709,2	—	—
$70WO_3 - 20P_2O_5 - 10SiO_2$	680,5	845	165,5
$70WO_3 - 15P_2O_5 - 15SiO_2$	669,4	777	108,4

Стоит отметить, что в исследуемых кремнийсодержащих составах два атома фосфора замещаются на один атом кремния без учета их мольных долей. Таким образом, суммарное количество стеклообразователей в системе уменьшается и, следовательно, доля WO_3 в стекле при пересчете на 100 % увеличивается. Рост содержания оксида вольфрама в стеклах на основе системы $WO_3 - P_2O_5$ приводит к снижению T_g , T_c и термической стабильности [5]. Уменьшение температур стеклования и кристаллизации исследуемых нами стекол, допированных оксидом кремния, связано с увеличением истинной доли оксида вольфрама в стекле.

Список источников

1. Levy M., Souquet J. L. Amorphous and vitreous materials as electrodes in electrochemical cells // Materials Chemistry and Physics. 1989. Vol. 23, iss. 1–2. P. 171–188.
2. DC electrical conductivity in mixed transition metal ions doped borate glasses / G. Rajashekara [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 289–294.
3. Preparation and characterization of $SnO - P_2O_5$ glasses as anode materials for lithium secondary batteries / A. Hayashi [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. 2004. Vol. 345–346. P. 478–483.
4. Caley R. H., Murthy M. K. Electrical Conductivity of Glasses in the Systems $P_4O_{10} - V_2O_5$ and $P_4O_{10} - WO_3$ // J. Amer. Cer. Soc. 1970. Vol. 53. P. 254–257.
5. Pershina S. V., Antonov B. D. Synthesis of tungsten phosphate glasses and study of their thermal properties // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. P. 167–170.